



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07C 21/18, 23/08, 17/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/43933</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月8日(08.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01463</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月31日(31.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/81046 1997年3月31日(31.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山田俊郎(YAMADA, Toshiro)(JP/JP) 菅原 充(SUGAWARA, Mitsuru)(JP/JP) 後藤博美(GOTO, Hiromi)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 西澤利夫(NISHIZAWA, Toshio) 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING ALIPHATIC UNSATURATED FLUORINATED HYDROCARBON COMPOUNDS</p> <p>(54)発明の名称 脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法</p> <p>(57) Abstract A process for producing a high yield of an aliphatic unsaturated fluorinated hydrocarbon with a high purity at a low cost by reacting an aliphatic unsaturated hydrocarbon compound having a carbon-to-carbon double bond and at least one chlorine atom replaceable with a fluorine atom on the carbon atom forming the double bond with at least 0.5 equivalent, per equivalent of the chlorine atom of the aliphatic unsaturated hydrocarbon compound as the base, of a mechanically pulverized alkali metal fluoride having a particle diameter of not larger than 100 µm.</p>		

(57)要約

安価に、高収率で、さらには高純度で脂肪族不飽和フッ素化炭化水素を製造するために、炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも一つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物に対し、機械的に粉碎した粒子径100 $\mu$ m以下のアルカリ金属フルオリドを基質としての前記脂肪族不飽和炭化水素化合物の塩素原子に対して0.5当量以上反応させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

## 脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法

## 技術分野

この出願の発明は、脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、代替フロン及びその製造中間体として、また医薬、農薬、液晶、ポリマーなどの合成原料として有用な脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法に関するものである。

## 従来技術

従来より、炭素－炭素二重結合を構成する炭素原子上にフッ素原子を有する不飽和化合物は、フッ素化ポリマーの原料単量体として知られており、また代替フロンおよびその製造中間体、医薬、農薬、液晶等の合成原料として注目されている。

このようなフッ素化合物については、炭素原子に結合する塩素原子をフッ素原子により置換する反応によって製造する方法が知られている。たとえば、炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも１つのフッ素置換可能な塩素原子を有する炭化水素のハロゲン原子を、非プロトン性極性溶媒中、フッ化カリウムなどのアルカリ金属フルオリドと反応させてフッ素化合物を得る反応が、例えば米国特許第３０２４２９０号、米国特許

第 3 5 6 7 7 8 8 号、J. Org. Chem., 2 8 , 1 1 2 ( 1 9 6 3 ) など、数多く知られている。しかしながら、実際には、これら従来の方法によっては、安価に、高い収率で、高純度なフッ素化合物を得ることは難しいのが実情である。例えば、従来では、スプレードライ法によって製造した高価なフッ化カリウムを用いていることからその製造は高価となり、また鎖状または環状の脂肪族不飽和フッ素炭化水素化合物を製造しようとする場合には、生成物の分解や重合が生じやすいといった問題があった。

#### 発明の開示

そこで、この出願の発明は、上記の従来技術の問題点を解消し、工業的グレードのアルカリ金属フルオリドを用いて、より安価に、しかも高収率で、高純度に、フロン代替品及びその製造中間体、医薬、農薬、液晶、そして各種ポリマーの合成原料等として有用な、脂肪族不飽和フッ素炭化水素化合物を製造することのできる新しい方法を提供することを課題としている。

この出願は、このような課題を解決するために、以下の発明を提供するものである。

1. 炭素-炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物と、機械的に粉碎した粒子径  $100\mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドとを、前記脂肪族不飽和炭化水素化合物中の塩素原子に対して前記アルカリ金属フルオリドが0.5当量以上となる割合で反応

させることにより塩素原子をフッ素原子で置換することを特徴とする脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法。

2. 前記フッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が塩素原子以外にフッ素原子を有する前記1の製造法。

3. 前記フッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が炭素数3～8の脂環式化合物である前記1または2の製造法。

4. 前記フッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物がシクロペンテンの化合物である前記3の製造法。

5. 前記粒子径100 $\mu$ m以下のアルカリ金属フルオリドの粒子径が50 $\mu$ m以下である前記1ないし4のいずれかの製造法。

6. 前記粒子径100 $\mu$ m以下のアルカリ金属フルオリドがNaFまたはKFである前記1ないし5のいずれかの製造法。

7. 前記粒子径100 $\mu$ m以下のアルカリ金属フルオリドの使用量が1～5当量である前記1ないし6のいずれかの製造法。

8. 反応をアプロティックな極性溶媒の存在下に行う前記1ないし7のいずれかの製造法。

9. 溶媒が鎖状アミド、環状アミド、および含硫黄溶媒のうちの少くとも1種である前記8の製造法。

10. 炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成す

る炭素上に少くとも１つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物を、機械的に粉碎した粒子径  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドを分散させたアプロテックな極性溶媒中に逐次供給し、塩素原子をフッ素原子で置換した反応生成物を逐次系外に抜き出すことを特徴とする脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法。

11. 精留塔を装備した反応容器を用い、塔頂部から反応生成物を抜き出す前記 10 の製造法。

12. 精留塔の還流比を  $0.5 \sim 70$  とする前記 11 の製造法。

13. 前記フッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が塩素原子以外にフッ素原子を有する前記 10 ないし 12 のいずれかの製造法。

14. 前記フッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が炭素数  $3 \sim 8$  の脂環式化合物である前記 10 ないし 13 のいずれかの製造法。

15. 前記フッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物がシクロペンテンの化合物である前記 14 の製造法。

16. 前記粒子径  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドが  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下の  $\text{NaF}$  または  $\text{KF}$  である前記 10 ないし 15 のいずれかの製造法。

17. 前記粒子径  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドの使用量が  $1 \sim 5$  当量である前記 10 ないし 16 のいずれかの製造法。

18. 溶媒が鎖状アミド、環状アミドおよび含硫黄溶媒のうちの少なくとも1種である前記10ないし17のいずれかの製造法。

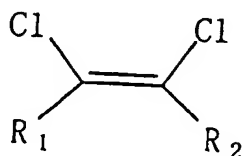
19. 溶媒の使用量が前記フッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物に対して1～10倍である前記10ないし18のいずれかの製造法。

20. 反応温度が50～250℃、反応時間が0.5～25時間である前記10ないし19のいずれかの製造法。

#### 発明の実施のための最良の形態

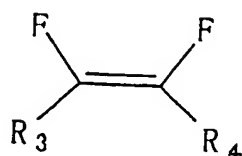
この発明における原料としての、炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物については、とくにその種類は制限されない。また、塩素原子からフッ素原子への置換反応を阻害しないものであれば適宜な置換基を有していてもよい。

このような原料炭化水素化合物としては、例えば、一般式



(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ独立してアルキル基、塩素原子、フッ素原子、塩化アルキル基、フッ化アルキル基、塩化フッ化アルキル基、または R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は

互いに結合して環を形成してなるアルキレン基、塩化アルキレン基、フッ化アルキレン基、塩化フッ化アルキレン基を示す)で表される塩化炭化水素化合物、または塩化フッ化炭化水素化合物が挙げられる、これら化合物を原料とする場合には、たとえば生成物として次の一般式



(式中、 $R_3$  および  $R_4$  は、それぞれ独立してアルキル基、フッ素原子、フッ化アルキル基、または  $R_3$  および  $R_4$  は互いに結合して環を形成してなるアルキレン基もしくはフッ化アルキレン基を示す)で表される脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物が得られる。

また、 $R_1$ 、 $R_2$  が塩化アルキル基、塩化アルキレン基等の塩素原子を有する場合には、アルカリ金属フルオリドの使用量、その他反応条件の制御によって、 $R_3$ 、 $R_4$  として塩化アルキル基、塩化フッ化アルキル基、または  $R_3$  および  $R_4$  は互いに結合して環を形成してなる塩化アルキレン基、塩化フッ化アルキレン基を示すものとする事もできる。

前記式中の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  に相当する塩化アルキル基、フッ化アルキル基、塩化フッ化アルキル基、または互いに結合して環を形成してなるアルキレン基、塩化アルキレン基、フッ化アルキレン基、及び塩化フッ化アルキ



レン基の炭素数は、とくに制限はないが、通常 1 - 15、好ましくは 2 - 10、より好ましくは 2 - 6 である。

原料化合物として前記式で表わされる鎖状の炭化水素化合物の具体例としては、直鎖状炭化水素化合物に関しては、1, 2-ジクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、1, 2, 3-トリクロロ-1, 3, 3-トリフルオロプロペン、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン、1, 2, 3-トリクロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン、1, 1, 2, 3-テトラクロロ-1, 4, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロ-4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 2, 3, 4-ヘキサクロロ-4, 4-ジフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘプタクロロ-4-フルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4-オクタクロロ-2-ブテンおよびこれらの位置異性体で構成されている2-ブテン類や、1, 2-ジクロロ-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンテン、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1-4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテン、2, 3, 5-トリクロロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンテン、2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-デカフルオロ-2-ヘキセン、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-テトラデカクロロ-2-ヘプテンおよびこれらの位置

異性体で構成されているペンテン類、ヘキセン類あるいはヘプテン類等が、また、脂環式炭化水素化合物に関しては 1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4-テトラフルオロシクロブテン、1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサクロロシクロブテン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2, 3-トリクロロ-3, 4, 4, 5, 5-ペンタフルオロシクロペンテン、1, 2, 3, 3-テトラクロロ-4, 4, 5, 5-テトラフルオロシクロペンテン、1, 2, 3, 3, 4-ペンタクロロ-4, 5, 5-トリフルオロシクロペンテン、1, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサクロロ-5, 5-ジフルオロシクロペンテン、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5-ヘプタクロロ-5-フルオロシクロペンテン、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタクロロシクロペンテン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロシクロヘキセン、1, 2, 4, 5-テトラクロロ-3, 3, 4, 5, 6, 6-ヘキサフルオロシクロヘキセン、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカクロロシクロヘキセン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロシクロヘプテン、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカクロロシクロヘプテン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-デカフルオロシクロオクテン、およびこれらの位置異性体で構成されているシクロブテン類、シクロペンテン類等、シクロヘキセン類、シクロヘプテン類、シクロオクテン類が挙げられる。なかでも脂環式炭化水素化

合物が好ましい。

使用されるアルカリ金属フルオリドは特に限定されないが、例えばフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ルビジウム等があげられる。この中では反応性の点からフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが好ましく、フッ化カリウムが特に好ましい。なお、反応に際しては、上記のアルカリ金属フルオリドを二種類以上混合して使用してもよい。

アルカリ金属フルオリドの粒子径は $100\mu\text{m}$ 以下であればよいが、反応の効率の点からは $50\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。なお、この場合の粒子径は、SEM写真上で測定された粒子の最も長い径（長径）である。

粒子径の下限については特に限定はないが、機械的粉砕法による粉砕であること、そしてコストや取扱上の観点からは、粒子径の下限については、一般的には $5\sim10\mu\text{m}$ 程度を目安とすることができる。

機械的粉砕法は、安価にアルカリ金属フルオリドを提供するとともに、この発明の反応において、上記粒径のものは優れた反応活性を示すことになる。粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下の場合に、粉砕によって表面活性化が顕著なものとなり、少ない使用量でも効率的なフッ素化反応を可能とする。なお、粒子径 $100\mu\text{m}$ を超える粒子が $100\mu\text{m}$ 以下の粒子に混入していてもよいが、経済性等を考慮した場合には、全て粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下のアルカリ金属フルオリドを使用することが最も好ましい。

アルカリ金属フルオリドを機械的に粉碎する方法は特に限定されないが、例えば、アトマイザー、円盤摩擦式粉碎機、回転圧縮式粉碎機、振動ボールミル、チューブミル、ハンマーミル、ブレンダー、ボールミル、ミキサー、ミル、ロールクラッシャー、ロッドミル等の乾式粉碎法や、コロイドミル、ジェットミル、ディスパーザー、ハンマーミル、ホモジナイザー、フルイタイザー、ボールミル、ミキサー等溶媒中でスラリー状にして行う湿式粉碎法を用いることが挙げられる。このなかでも粉碎した後、反応器に仕込むまでの間に水分の吸収を防ぐ点で湿式粉碎法が好ましい。

全体のアルカリ金属フルオリド中、粒子径  $100\mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドは、基質の塩素原子に対して最低限  $0.5$  当量以上であり、通常  $0.5 - 5$  当量であり、好ましくは  $1 - 3$  当量、より好ましくは  $1 - 2$  当量である。アルカリ金属フルオリドとしては、粒子径が  $100\mu\text{m}$  を超えるものを含んでもよく、その場合、全体のアルカリ金属フルオリド量としては、基質の塩素原子に対して  $1.0$  当量以上であり、通常  $1 - 5$  当量、好ましくは  $1 - 3$  当量、より好ましくは  $1 - 2$  当量である。

この発明のフッ素化反応の溶媒としては、アプロテックな極性溶媒であれば特に制限はなく、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの鎖状アミド類、 $N$ -メチルピロリドン、 $N$ -メチルピペリドン等の環状アミド類、 $N, N$ -ジメチルイミダゾリジノン等のウレタン類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルス

ルホン、スルホラン等の含硫黄溶媒類等があげられる。好ましくはジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、などが用いられる。なお、反応に際しては、上記の極性溶媒を2種類以上混合して用いてもよい。

溶媒の使用量は、使用するアルカリ金属フルオリドの重量に対し1-1.0倍、好ましくは1.2-6倍、より好ましくは1.5-3倍の範囲である。溶媒の量が、過度に少ないと攪拌不良が生じ、逆に、過度に多いと副反応生成物が生成し、いずれも目的化合物の収率を低下させるため好ましくない。

この発明の方法において採用される反応温度は、50-250℃、好ましくは80-180℃、より好ましくは100-160℃の範囲である。反応温度が、過度に低いと反応が十分に進行せず、逆に、過度に高いと、中間生成物の反応系外への放出が早く、また副反応がおこるために、いずれも目的物の収率を低下させ好ましくない。

反応時間は、反応条件により適宜選択されるが、通常0.5-25時間、好ましくは1-9時間である。

反応圧力は、特に制限はなく、場合によって加圧でも減圧でもよい。

また、この発明の方法は、開放系で行われる。例えば、米国特許第3024290号に記載されるように閉鎖系で反応させると、比較的多量の溶媒とアルカリ金属フルオリドを用いても高い収率で脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物を得ることはできない。これは反応系中に於いて、生成

した脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物が分解または重合するためと考えられている。この発明のように反応を開放系で行って、生成した脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物を反応系中に滞留させることなく系外へ取出すことによって目的物を高収率で得ることができる。

フッ素化反応の手法としては、精留塔を装備した反応容器を用い、アルカリ金属フルオリドを分散させた溶媒中で反応させることが好ましい。この際には、精留塔塔頂部より目的生成物のみを濃縮して純度良く単離すると同時に、原料及び反応中間体を系外へ逃がすことなく還流により反応容器内に戻しつつ反応を行うことが望ましい。

生成物である脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の沸点が原料及び反応中間体よりも低いことを利用して、反応容器に直接精留塔を装備しておくことにより、原料の逐次滴下供給と同時に目的生成物を精留塔塔頂部より逐次抜き出し、原料及び反応中間体を反応容器中に常に戻すという手法を用いることによって、収率の向上を図りながらも溶媒量およびアルカリ金属フルオリドの量を従来より大幅に削減できることが可能となる。

反応生成物は、精留塔塔頂部の温度を管理することにより得ることが可能である。塔頂部の温度は精留塔部の能力に見合った還流比を設定することにより生成物の沸点（圧力により固有に決まる）付近に設定できる。目的物の回収は常法に従って行うことができる。

たとえば以上のように説明されるこの発明によれば、入手のし易さを含め、アルカリ金属フルオリドの粒径を適宜

決定することにより、コスト的に有利で選択的に、従来法と同等以上に高収率で脂肪族不飽和フッ素化炭化水素化合物が製造される。

### 実施例

以下、実施例に沿ってこの発明を詳細に説明するが、この発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 1

窒素気流下、滴下ロート、精留塔、温度計、攪拌装置を備えた500ミリリットルの四口フラスコにアトマイザーにより粒子長径100 $\mu$ m以下に粉碎したフッ化カリウム30.00g（純度97%品、平均粒子長径26 $\mu$ m、0.516mol）、ジメチルホルムアミド50ミリリットルを仕込み、精留塔塔頂部に備え付けられたジムロート冷却器に-20℃の冷媒を流し、留分トラップを-70℃に冷却した。滴下ロートに1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン30.4ミリリットル（50.20g、0.205mol）を仕込んだ。0.5時間かけてフラスコ内の温度が135℃になるまで昇温した。昇温開始後0.5-3.5時間の間に原料を逐次滴下した。塔頂部の温度が生成物の沸点（27℃）に安定した後0.7時間（反応開始より1.5時間）経過したときに精留塔塔頂部とジムロート冷却部の中間に設けた抜き出し口から留分の抜き出しを開始した。抜き出しは塔頂部の温度が上昇を始め、ジメチルホルムアミドの沸点付

近となるまで（反応開始より 7.0 時間）行ったところ、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロシクロペンテン 38.24 g（0.18 mol、収率 87.8%、純度 99.8%）を得た。

## 実施例 2

予め窒素雰囲気下で、Oster Mini Blender を用いて粒状フッ化カリウムを、粒子長径 100  $\mu$ m 以下となるように、15 分間粉砕した。粉砕後の平均粒子長径は 30  $\mu$ m であった。

窒素気流下、滴下ロート、精留塔、温度計、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの四口フラスコに粉砕したフッ化カリウム 30.67 g（純度 97% 品、0.516 mol）、ジメチルホルムアミド 50 ミリリットルを仕込み、精留塔塔頂部に備え付けられたジムロート冷却器に -20  $^{\circ}$ C の冷媒を流し、留分トラップを -70  $^{\circ}$ C に冷却した。滴下ロートに 1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン 30.3 ミリリットル（50.00 g、0.204 mol）を仕込んだ。0.4 時間かけてフラスコ内の温度が 135  $^{\circ}$ C になるまで昇温した。昇温開始後 0.4 - 2.0 時間の間に原料を逐次滴下した。塔頂部の温度が生成物の沸点（27  $^{\circ}$ C）に安定した後 0.6 時間（反応開始より 1.9 時間）経過したときに精留塔塔頂部とジムロート冷却器の中間に設けた抜き出し口から留分の抜き出しを開始した。抜き出しは塔頂部の温度が上昇を始め、ジメチルホルムアミドの沸点付近となるまで（反応開始より 7.4 時間）行ったところ、1, 2, 3,



3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロシクロペンテン 40.93 g (0.193 mol、収率 94.7%、純度 99.3%) を得た。

### 実施例 3

ジメチルホルムアミドに代えて N-メチルピロリドンを用いる他は実施例 2 と同様にして反応を行った結果、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロシクロペンテンの収率は 93% (純度の 99.2%) であった。

### 比較例 1

窒素気流下、滴下ロート、精留塔、温度計、攪拌装置を備えた 200 ミリリットルの四口フラスコに沈殿法で得られた粒状フッ化カリウム 29.65 g (平均粒子長径 300  $\mu$ m、純度 97% 品、0.495 mol)、N-メチルピロリドン 50 ミリリットルを仕込み、精留塔塔頂部に備え付けられたジムロート冷却器に  $-20^{\circ}\text{C}$  の冷媒を流し、留分トラップを  $-70^{\circ}\text{C}$  に冷却した。滴下ロートに 1, 2-ジクロロ-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン 30.3 ミリリットル (49.97 g、0.204 mol) を仕込んだ。0.3 時間かけてフラスコ内の温度が  $135^{\circ}\text{C}$  になるまで昇温した。昇温開始後 0.3-3.0 時間の間に原料を逐次滴下した。塔頂部の温度が生成物の沸点 ( $27^{\circ}\text{C}$ ) に安定した後 1.9 時間 (反応開始より 3.6 時間) 経過したときに留分の抜き出しを開始した。抜き出しは塔頂部の温度が上昇を始め、ジメチルホルムアミドの沸点付近となるまで (反応開始より 6.7 時間) 行ったところ、1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オ

クタフルオロシクロペンテンを収率 51% で得た。

#### 実施例 4

原料を逐次滴下する方法を当初からすべて仕込む方法に変更するほかは実施例 1 と同様に 7.5 時間反応を行った結果、目的の 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロシクロペンテンを収率は 70% で得た。

#### 産業上の利用可能性

この出願の発明の方法によれば、アルカリ金属フルオリドの粒径の選択により、塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物から脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物を安価に収率よく得ることができる。

原料の塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物を供給しつつ、且つ目的反応生成物を精留塔塔頂部から抜き出しつつ、開放系に於いて反応させることにより、さらに効率よく高純度で目的物を得ることができる。

なお、この発明の方法により得られるフルオロアルケンのようなフッ化炭化水素は、さらに常法に従って水素化することにより容易にフルオロアルカンを製造することができる。

この発明の方法により得られるフルオロアルケンおよびそれを水素化してなるフルオロアルkanは代替フロンおよびその中間体として、また、医薬、農薬、液晶、ポリマーなどの合成原料としても有用である。

## 請求の範囲

1. 炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物と、機械的に粉碎した粒子径  $100\mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドとを、前記脂肪族不飽和炭化水素化合物中の塩素原子に対して前記アルカリ金属フルオリドが0.5当量以上となる割合で反応させることにより塩素原子をフッ素原子で置換することを特徴とする脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法。

2. 炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が塩素原子以外にフッ素原子を有する請求項1の製造法。

3. 炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が炭素数3～8の脂環式化合物である請求項1または2の製造法。

4. 炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物がシクロペンテンの化合物である請求項3の製造法。

5. 機械的に粉碎した粒子径  $100\mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドの粒子径が  $50\mu\text{m}$  以下である請求項1ないし4のいずれかの製造法。

6. 機械的に粉碎した粒子径  $100\mu\text{m}$  以下のアルカリ

金属フルオリドが NaF または KF である請求項 1 ないし 5 のいずれかの製造法。

7. 機械的に粉碎した粒子径  $100\ \mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドの使用量が 1 ~ 5 当量である請求項 1 ないし 6 のいずれかの製造法。

8. 反応をアプロティックな極性溶媒の存在下に行う請求項 1 ないし 7 のいずれかの製造法。

9. 溶媒が鎖状アミド、環状アミド、および含硫黄溶媒のうちの少なくとも 1 種である請求項 8 の製造法。

10. 炭素-炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも 1 つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物を、機械的に粉碎した粒子径  $100\ \mu\text{m}$  以下のアルカリ金属フルオリドを分散させたアプロティックな極性溶媒中に逐次供給し、塩素原子をフッ素原子で置換した反応生成物を逐次系外に抜き出すことを特徴とする脂肪族不飽和フッ化炭化水素化合物の製造法。

11. 精留塔を装備した反応容器を用い、塔頂部から反応生成物を抜き出す請求項 10 の製造法。

12. 精留塔の還流比を 0.5 ~ 70 とする請求項 11 の製造法。

13. 炭素-炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも 1 つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が塩素原子以外にフッ素原子を有する請求項 10 ないし 12 のいずれかの製造法。

14. 炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物が炭素数3～8の脂環式化合物である請求項10ないし13のいずれかの製造法。

15. 炭素－炭素二重結合を有し、かつ二重結合を構成する炭素上に少なくとも1つのフッ素置換可能な塩素原子を有する脂肪族不飽和炭化水素化合物がシクロペンテンの化合物である請求項14の製造法。

16. 機械的に粉碎した粒子径100 $\mu$ m以下のアルカリ金属フルオリドが50 $\mu$ m以下のNaFまたはKFである請求項10ないし15のいずれかの製造法。

17. 機械的に粉碎した粒子径100 $\mu$ m以下のアルカリ金属フルオリドの使用量が1～5当量である請求項10ないし16のいずれかの製造法。

18. 溶媒が鎖状アミド、環状アミドおよび含硫黄溶媒のうちの少なくとも1種である請求項10ないし17のいずれかの製造法。

19. 溶媒の使用量が機械的に粉碎した粒子径100 $\mu$ m以下のアルカリ金属フルオリドに対して1～10倍である請求項10ないし18のいずれかの製造法。

20. 反応温度が50～250℃、反応時間が0.5～25時間である請求項10ないし19のいずれかの製造法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01463

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C07C21/18, C07C23/08, C07C17/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C07C21/18, C07C23/08, C07C17/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 39-24785, B1 (Dow Corning Corp.), November 5, 1964 (05. 11. 64) (Family: none)	1-20
A	JP, 62-212331, A (Bayer AG.), September 18, 1987 (18. 09. 87) & EP, 236898, A1 & US, 4837369, A	1-20
P	JP, 9-95458, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), April 8, 1997 (08. 04. 97) (Family: none)	1-20

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 July 7, 1998 (07. 07. 98)

Date of mailing of the international search report  
 July 14, 1998 (14. 07. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01463

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C07C21/18, C07C23/08, C07C17/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C07C21/18, C07C23/08, C07C17/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 39-24785, B1 (ダウ、コーニング、コーボレーション) 5. 11月. 1964 (05. 11. 64) (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 62-212331, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 18. 9月. 1987 (18. 09. 87) & EP, 236898, A1 & US, 4837369, A	1-20
P	JP, 9-95458, A (日本ゼオン株式会社) 8. 4月. 1997 (08. 04. 97) (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 98

国際調査報告の発送日

14.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 修



4H

7106

電話番号 03-3581-1101 内線 3445